

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of  
the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORLED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10214619 A**(43) Date of publication of application: **11 . 08 . 98**

(51) Int. Cl.

**H01M 4/26****H01M 4/32**(21) Application number: **09033125**(22) Date of filing: **30 . 01 . 97**(71) Applicant: **SANYO ELECTRIC CO LTD**

(72) Inventor:

**NIYAMA KATSUHIKO**  
**SATOGUCHI KOUSUKE**  
**TOKUDA MITSUNORI**  
**MAEDA REIZO**  
**YANO MUTSUMI**  
**NOGAMI MITSUZO**  
**YONEZU IKURO**  
**NISHIO KOJI**

**(54) MANUFACTURE OF UNSINTERED NICKEL  
 ELECTRODE FOR ALKALINE STORAGE  
 BATTERY**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an unsintered nickel electrode for an alkaline storage battery in which the utilization factor of an active material is extremely high.

**SOLUTION:** Paste containing complex particle powder P which is made by forming cobalt hydroxide layers on the surfaces of base body particles made of nickel hydroxide of solid solution whose main component is nickel hydroxide, and binding agent solution is filled into a conductive porous core body so as to manufacture an

unsintered nickel electrode A. An unsintered nickel electrode B is manufactured using complex particle powder Q, which is formed by changing the cobalt hydroxide layers into  $\beta$ -CoOOH layers by anodizing the unsintered nickel electrode A, as active material powder. An unsintered nickel electrode C is manufactured using complex particle powder R, which is formed by changing the  $\beta$ -CoOOH layers into a sodium-containing cobalt compound layer by adding sodium hydroxide aqueous solution to the unsintered presence nickel electrode B and heat treating in 50 to 200°C under the presence of oxygen, as the active material powder.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>H 0 1 M 4/26  
4/32

識別記号

F I

H 0 1 M 4/26  
4/32

E

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-33125

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月30日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通 2丁目 5番 5号

(72) 発明者 新山 克彦

大阪府守口市京阪本通 2丁目 5番 5号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 里口 功祐

大阪府守口市京阪本通 2丁目 5番 5号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 徳田 光紀

大阪府守口市京阪本通 2丁目 5番 5号 三  
洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松尾 智弘

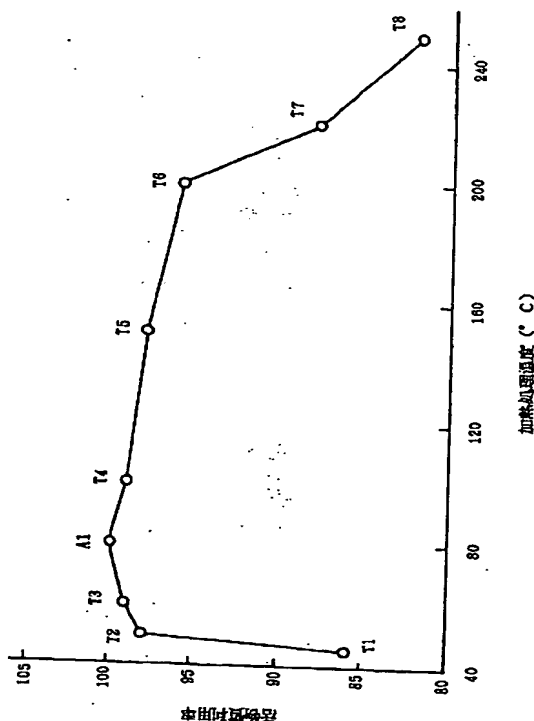
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極の製造方法

## (57) 【要約】

【解決手段】 水酸化ニッケル又は水酸化ニッケルを主成分とする固溶体からなる基体粒子の表面に水酸化コバルト層が形成された複合体粒子粉末 P と結着剤溶液とを含むペーストを導電性を有する多孔性の芯体に充填して非焼結式ニッケル極 A を作製する工程 1 と、非焼結式ニッケル極 A を陽極酸化して、前記水酸化コバルト層が  $\beta$ -C<sub>6</sub>O<sub>2</sub>OH 層に変化した複合体粒子粉末 Q を活物質粉末とする非焼結式ニッケル極 B を作製する工程 2 と、非焼結式ニッケル極 B に水酸化ナトリウム水溶液を添加し、酸素の存在下にて 50～200℃ で加熱処理して、前記  $\beta$ -C<sub>6</sub>O<sub>2</sub>OH 層がナトリウム含有コバルト化合物層に変化した複合体粒子粉末 R を活物質粉末とする非焼結式ニッケル極 C を作製する工程 3 とを備える。

【効果】 活物質利用率の極めて高いアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極を作製することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】水酸化ニッケル又は水酸化ニッケルを主成分とする固溶体からなる基体粒子の表面に水酸化コバルト層が形成された複合体粒子粉末Pと結着剤溶液とを含むペーストを導電性を有する多孔性の芯体に充填して非焼結式ニッケル極Aを作製する工程1と、非焼結式ニッケル極Aを陽極酸化して、前記水酸化コバルト層が $\beta$ - $\text{CoOOH}$ 層に変化した複合体粒子粉末Qを活物質粉末とする非焼結式ニッケル極Bを作製する工程2と、非焼結式ニッケル極Bに水酸化ナトリウム水溶液を添加し、酸素の存在下にて $50 \sim 200^\circ\text{C}$ で加熱処理して、前記 $\beta$ - $\text{CoOOH}$ 層がナトリウム含有コバルト化合物層に変化した複合体粒子粉末Rを活物質粉末とする非焼結式ニッケル極Cを作製する工程3とを備えるアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極の製造方法。

【請求項2】前記複合体粒子粉末Pとして、水酸化ニッケルに、コバルト、亜鉛、カドミウム、カルシウム、マンガン、マグネシウム、ビスマス、アルミニウム及びビトリウムから選ばれた少なくとも1種の元素が固溶した固溶体からなる基体粒子の表面に水酸化コバルト層が形成された複合体粒子粉末を使用する請求項1記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極の製造方法。

【請求項3】前記複合体粒子粉末Pとして、前記基体粒子中の水酸化ニッケルに対して前記水酸化コバルト層をコバルト原子換算で $1 \sim 10$ 重量%含有する複合体粒子粉末を使用する請求項1又は2記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極の製造方法。

【請求項4】前記ナトリウム含有コバルト化合物層のナトリウム含有率が $0.1 \sim 10$ 重量%になるように、工程3における加熱処理時の温度及び水酸化ナトリウムの添加量を設定する請求項1～3のいずれかに記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルカリ蓄電池の正極として用いられる非焼結式ニッケル極の製造方法に係わり、詳しくは、活物質利用率の極めて高いアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極を得ることを可能にする製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】ニッケル-水素蓄電池、ニッケル-カドミウム蓄電池等のアルカリ蓄電池の正極としては、ニッケル粉末を穿孔鋼板等の基板に焼結させて得た焼結基板に活物質（水酸化ニッケル）を含浸させてなる焼結式ニッケル極がよく知られている。

【0003】焼結式ニッケル極において活物質の充填量を多くするためには、多孔度の大きい焼結基板を用いる必要がある。しかし、焼結によるニッケル粒子間の結合は弱いので、焼結基板の多孔度を大きくするとニッケル

粒子が焼結基板から脱落し易くなる。したがって、実用上は、焼結基板の多孔度を $80\%$ より大きくすることができず、それゆえ焼結式ニッケル極には、活物質の充填可能な量が少ないという問題がある。また、一般に、ニッケル粉末の焼結体の孔径は $10\mu\text{m}$ 以下と小さいため、活物質の焼結基板への充填を、煩雑な含浸工程を数回繰り返し行う必要がある溶液含浸法により行わなければならないという問題もある。

【0004】このようなことから、近年、非焼結式ニッケル極が提案されている。非焼結式ニッケル極は、活物質（水酸化ニッケル）と結着剤（メチルセルロース水溶液など）との混練物（ペースト乃至スラリー）を多孔度の大きい基板（耐アルカリ性金属でメッキした発泡メタルなど）に充填することにより作製される。非焼結式ニッケル極では、多孔度の大きい基板を用いることができるので（多孔度 $95\%$ 以上の基板を用いることができる）、活物質の充填量を多くすることができるとともに、活物質の基板への充填が容易である。

【0005】しかしながら、非焼結式ニッケル極において活物質の充填量を多くするべく多孔度の大きい基板を用いると、基板の集電能力が悪くなり、活物質利用率が低下する。

【0006】活物質利用率の高い非焼結式ニッケル極を得るために、水酸化ニッケル粒子の表面を水酸化コバルトで被覆する方法が提案されている（特開昭62-234867号公報参照）。この方法は、被覆した水酸化コバルトがアルカリ電解液に溶けて $\text{HCoO}_2^-$ を生成し、これが水酸化ニッケル粒子の表面に水酸化コバルトとして析出し、析出した水酸化コバルトが充電時に正極の電位が貴になったときに導電性を有するオキシ水酸化コバルト（導電層）に変化することにより、活物質粒子の表面の導電性が高められて、活物質利用率が向上するようにしたものである。

【0007】しかしながら、本発明者らが検討した結果、水酸化ニッケル粒子の表面に導電層としてオキシ水酸化コバルト層を形成しても、活物質利用率の極めて高い非焼結式ニッケル極を得るには至らないことが分かった。

【0008】そこで、鋭意研究した結果、本発明者らは、水酸化ニッケル粒子などの基体粒子の表面に電導度が上記のオキシ水酸化コバルトに比べて高い特定の化合物の層を導電層として形成すれば、活物質粒子間の導電性がさらに良好となり、活物質利用率が極めて高くなることを見出した。

【0009】本発明は、斯かる知見に基づきなされたものであって、活物質利用率の極めて高いアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極を得るための製造方法を提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するた

めの本発明に係るアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極の製造方法（本発明方法）は、水酸化ニッケル又は水酸化ニッケルを主成分とする固溶体からなる基体粒子の表面に水酸化コバルト層が形成された複合体粒子粉末Pと結着剤溶液とを含むペーストを導電性を有する多孔性の芯体に充填して非焼結式ニッケル極Aを作製する工程1と、非焼結式ニッケル極Aを陽極酸化して、前記水酸化コバルト層が $\beta\text{-CoOOH}$ 層に変化した複合体粒子粉末Qを活物質粉末とする非焼結式ニッケル極Bを作製する工程2と、非焼結式ニッケル極Bに水酸化ナトリウム水溶液を添加し、酸素の存在下にて $50\sim 200^\circ\text{C}$ で加熱処理して、前記 $\beta\text{-CoOOH}$ 層がナトリウム含有コバルト化合物層に変化した複合体粒子粉末Rを活物質粉末とする非焼結式ニッケル極Cを作製する工程3とを備える。

【0011】複合体粒子粉末Pは、水酸化ニッケル又は水酸化ニッケルを主成分とする固溶体からなる基体粒子の表面に水酸化コバルト層を形成した複合体粒子からなる粉末である。

【0012】複合体粒子粉末Pは、例えば、水酸化ニッケル粉末又は水酸化ニッケルを主成分とする固溶体粒子からなる粉末と金属コバルト粉末又はコバルト化合物粉末とをアルカリ水溶液中で混合することにより、水酸化ニッケル又は水酸化ニッケルを主成分とする固溶体からなる基体粒子の表面に水酸化コバルト層を形成することにより作製される。この方法により水酸化ニッケル又は水酸化ニッケルを主成分とする固溶体からなる基体粒子の表面に水酸化コバルト層が形成されるのは、金属コバルト又はコバルト化合物がアルカリ水溶液に溶けて $\text{HCoO}_2^-$ を生成し、生成した $\text{HCoO}_2^-$ が水酸化ニッケル又は水酸化ニッケルを主成分とする固溶体からなる基体粒子の表面に $\text{Co(OH)}_2$ として析出することによる。

【0013】水酸化ニッケルを主成分とする固溶体粒子としては、水酸化ニッケルに、コバルト、亜鉛、カドミウム、カルシウム、マンガン、マグネシウム、ビスマス、アルミニウム及びイットリウムから選ばれた少なくとも1種の元素が固溶したものが例示される。基体粒子として斯かる固溶体粒子を使用することにより充放電サイクル時の水酸化ニッケルの膨化を抑制することができる。コバルト化合物粉末としては、水酸化コバルト粉末及び酸化コバルト粉末が例示される。アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液及び水酸化リチウム水溶液が例示される。

【0014】複合体粒子粉末Pとしては、基体粒子の表面に該基体粒子中の水酸化ニッケルに対して水酸化コバルト層がコバルト原子換算で $1\sim 10$ 重量%形成された複合体粒子粉末を使用することが好ましい。水酸化コバルト層の比率が過小な場合は、充分な量の $\beta\text{-CoOOH}$ 層、ひいてはナトリウム含有コバルト化合物層が形成

されず、活物質利用率の極めて高い非焼結式ニッケル極を得ることが困難になる。一方、その比率が過大な場合は、活物質たる水酸化ニッケルの極板への充填量が減少するため、電極容量ひいては電池容量が低下する。工程1において、基体粒子中の水酸化ニッケルに対して水酸化コバルト層をコバルト原子換算で $1\sim 10$ 重量%含有する複合体粒子粉末Pを使用することにより、工程3において、基体粒子中の水酸化ニッケルに対してナトリウム含有コバルト化合物層をコバルト原子換算で略 $1\sim 10$ 重量%含有する複合体粒子粉末Rを得ることができる。

【0015】本発明方法の工程1では、上記の複合体粒子粉末Pと結着剤溶液とを含むペーストを導電性を有する多孔性の芯体に充填することにより、非焼結式ニッケル極Aが作製される。工程1で使用する結着剤溶液としては、メチルセルロース水溶液が、また導電性を有する多孔性の芯体としては、耐アルカリ性の金属をめっきした発泡メタルが、それぞれ例示される。

【0016】本発明方法の工程2では、工程1で作製した非焼結式ニッケル極Aを陽極酸化して、水酸化コバルト層が $\beta\text{-CoOOH}$ 層に変化した複合体粒子粉末Qを活物質粉末とする非焼結式ニッケル極Bが作製される。工程2における陽極酸化は、例えば、上記の非焼結式ニッケル極Aを陽極とし、金属ニッケル板を陰極とし、酸化第2水銀電極を参照極とし、水酸化カリウム水溶液などを電解液として、充電することにより行われる。

【0017】本発明方法の工程3では、工程2で作製した非焼結式ニッケル極Bに水酸化ナトリウム水溶液を添加し、酸素の存在下にて $50\sim 200^\circ\text{C}$ で加熱処理して、上記の $\beta\text{-CoOOH}$ 層がナトリウム含有コバルト化合物層に変化した複合体粒子粉末Rを活物質粉末とする非焼結式ニッケル極Cが作製される。

【0018】 $\beta\text{-CoOOH}$ 層をナトリウム含有コバルト化合物層に変える際の加熱処理温度が $50\sim 200^\circ\text{C}$ に規制されるのは、加熱処理温度が $50^\circ\text{C}$ 未満の場合は、電導度の極めて高いナトリウム含有コバルト化合物層が十分に生成しないため、一方加熱処理温度が $200^\circ\text{C}$ を超えた場合は、電導度が低い四酸化三コバルト( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )が生成するため、いずれの場合も活物質利用率の極めて高い非焼結式ニッケル極を得ることが困難になるからである。加熱処理時間は、加熱処理時に使用する水酸化ナトリウム水溶液の量及び濃度、加熱処理温度などによって異なるが、一般的には $0.5\sim 10$ 時間である。

【0019】ナトリウム含有コバルト化合物層のナトリウム含有率は、加熱処理温度及び水酸化ナトリウムの添加量によって変化するが、ナトリウム含有率が $0.1\sim 10$ 重量%になるように、加熱処理温度及び水酸化ナトリウムの添加量を設定することが好ましい。ナトリウム含有率が上記の範囲を外れると、複合体粒子粉末Rの粒

子表面の導電性が低下して、活物質利用率が低下する。

【0020】ナトリウム含有コバルト化合物層の化学構造は、本発明者らにおいても現在のところ定かでないが、これが極めて高い電導度を有することから、コバルト化合物とナトリウムとの単なる混合物からなるものではなく、コバルト化合物の結晶中にナトリウムが取り込まれた形の特殊な結晶構造を有する化合物からなるのではないかと推察される。

【0021】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0022】（製造例1）

（予備工程）硫酸コバルト13.1gを水に溶かした水溶液1000mlに、水酸化ニッケル100gを投入し、1モル/リットル濃度の水酸化ナトリウム水溶液を攪拌しながら滴下して液のpHを11に調整した後、1時間攪拌混合した。この間、自動温度補償付pHメータにて液のpHを監視して、必要に応じて水酸化ナトリウム水溶液を滴下して液のpHを常時ほぼ11に保持した。次いで、生成せる沈澱物を濾別し、水洗し、室温（約25℃）で真空乾燥して、水酸化ニッケル粒子の表面に水酸化コバルト層が形成された複合体粒子粉末（複合体粒子粉末Pに相当する）を作製した。

【0023】（工程1）上記の複合体粒子粉末100重量部と結着剤としての1重量%メチルセルロース水溶液20重量部とを混練してペーストを調製し、このペーストをニッケルめっきした発泡メタル（多孔度95%；平均孔径10μm）からなる多孔性の基板に充填し、乾燥し、加圧成形して、非焼結式ニッケル極（非焼結式ニッケル極Aに相当する）を作製した。

【0024】（工程2）工程1で作製した非焼結式ニッケル極を陽極とし、金属ニッケル板を陰極とし、酸化第2水銀電極（Hg/HgO）を参照極とし、25重量%水酸化カリウム水溶液を電解液として、水酸化コバルトの酸化に必要な電気量の1.5倍の電気量で充電した後、酸化第2水銀電極（Hg/HgO）に対して0.2Vまで放電（生成したオキシ水酸化ニッケルを水酸化ニッケルに戻すための放電）して、水酸化コバルト層がβ-COOH層に変化した複合体粒子粉末（複合体粒子粉末Qに相当する）を活物質粉末とする非焼結式ニッケル\*

\*ル極（非焼結式ニッケル極Bに相当する）を作製した。

【0025】（工程3）工程2で作製した非焼結式ニッケル極に35重量%水酸化ナトリウム水溶液を重量比1:10で混合し、空気中にて、80℃で8時間加熱処理した後、水洗し、60℃で乾燥して、β-COOH層がナトリウム含有コバルト化合物層に変化した複合体粒子粉末（複合体粒子粉末Rに相当する）を活物質粉末とする非焼結式ニッケル極A1（非焼結式ニッケル極Cに相当する）を作製した。

10 【0026】工程3で作製した非焼結式ニッケル極A1の基体粒子中の水酸化ニッケルに対するナトリウム含有コバルト化合物層のコバルト原子換算での比率及びナトリウム含有コバルト化合物層のナトリウム含有率を原子吸光法により調べたところ、それぞれ5重量%及び1重量%であった。

【0027】（比較製造例1）工程3の操作を省略したこと以外は製造例1と同様にして、非焼結式ニッケル極Bを作製した。

20 【0028】〈実験1〉この実験では、製造例1及び比較製造例1で作製した各非焼結式ニッケル極の活物質利用率を調べた。

【0029】各非焼結式ニッケル極（正極）、従来公知のペースト式カドミウム極（負極）、ポリアミド不織布（セパレータ）、30重量%水酸化カリウム水溶液（電解液）、金属製の電池缶及び電池蓋などを用いて、AAサイズのアルカリ蓄電池を作製した。なお、電池容量が正極容量により規定されるようにするために、正極と負極との電気化学的な容量比を1:1.6とした。

30 【0030】これらの電池について、25℃にて0.1Cで160%充電した後、25℃にて1Cで1.0Vまで放電する工程を1サイクルとする充放電を10サイクル行い、下式で定義される各電池の正極の10サイクル目の活物質利用率を求めた。

【0031】活物質利用率（%）＝{10サイクル目の放電容量（mAh）／〔水酸化ニッケル量（g）×288（mAh/g）〕}×100

【0032】結果を表1に示す。表1中の活物質利用率は、非焼結式ニッケル極A1の10サイクル目の活物質利用率を100としたときの指数である。

40 【0033】

【表1】

非焼結式ニッケル極	基体粒子中の水酸化ニッケルに対するナトリウム含有コバルト化合物層のコバルト原子換算での比率（重量%）	ナトリウム含有率（重量%）	活物質利用率
A1	5	1	100
B	5	0	90

【0034】表1に示すように、非焼結式ニッケル極A

1は、非焼結式ニッケル極Bに比べて、10サイクル目

50 の活物質利用率が格段高い。この事実から、本発明方法によれば、活物質利用率の極めて高い非焼結式ニッケル

極を得ることができることが分かる。

【0035】〈実験2〉この実験では、本発明方法の工程3における加熱処理温度と活物質利用率の関係を調べた。

【0036】工程3における加熱処理温度を、80°Cに代えて、45°C、50°C、60°C、100°C、150°C、200°C、220°C又は250°Cとしたこと以外は製造例1と同様にして、順に、非焼結式ニッケル極T1、T2、T3、T4、T5、T6、T7、T8を作製し、これらを使用してアルカリ蓄電池を作製した。なお、各非焼結式ニッケル極のナトリウム含有コバルト層のナトリウム含有率は、順に0.01重量%、1重量%、1重量%、1重量%、1重量%、1重量%、0.05重量%及び0.02重量%であった。

【0037】これらの電池について、実験1で行ったものと同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の正極の10サイクル目の活物質利用率を求め、工程3における加熱処理温度と活物質利用率の関係を調べた。結果を図1に示す。

【0038】図1は、加熱処理温度と活物質利用率の関係を、縦軸に活物質利用率を、横軸に加熱処理温度(°C)をとって示したグラフである。図1には、非焼結式ニッケル極A1(加熱処理温度:80°C)を用いたアルカリ蓄電池の結果も示してあり、縦軸の活物質利用率は、非焼結式ニッケル極A1の活物質利用率を100としたときの指数である。

【0039】図1に示すように、加熱処理温度が50~200°Cである非焼結式ニッケル極T2~T6、A1は、加熱処理温度がこの範囲を外れる非焼結式ニッケル極T1、T7、T8に比べて、活物質利用率が高い。この事実から、活物質利用率の極めて高い非焼結式ニッケル極を得るためには、工程3における加熱処理温度を50~200°Cとする必要があることが分かる。

【0040】〈実験3〉この実験では、ナトリウム含有コバルト化合物層のナトリウム含有率と活物質利用率の関係を調べた。

【0041】工程3において、35重量%水酸化ナトリウム水溶液に代えて、5重量%、10重量%、15重量%、25重量%、40重量%、45重量%又は50重量%の水酸化ナトリウム水溶液を用いたこと以外は製造例1と同様にして、ナトリウム含有コバルト化合物層のナトリウム含有率が種々異なる非焼結式ニッケル極A、B、C、D、E、F、Gを作製し、これらを使用してアルカリ蓄電池を作製した。各非焼結式ニッケル極のナトリウム含有コバルト層のナトリウム含有率を原子吸光法により求めたところ、順に0.05重量%、0.1重量%、0.5重量%、5重量%、10重量%、12重量%及び15重量%であった。

【0042】これらの電池について、実験1で行ったものと同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の正

極の10サイクル目の活物質利用率を求め、ナトリウム含有率と活物質利用率の関係を調べた。結果を図2に示す。

【0043】図2は、ナトリウム含有率と活物質利用率の関係を、縦軸に活物質利用率を、横軸にナトリウム含有率をとって示したグラフである。図2には、非焼結式ニッケル極A1(ナトリウム含有率:1重量%)を用いたアルカリ蓄電池の結果も示してあり、縦軸の活物質利用率は、非焼結式ニッケル極A1の活物質利用率を100としたときの指数である。

【0044】図2に示すように、ナトリウム含有率が0.1~10重量%の非焼結式ニッケル極B、C、A1、D、Eは、ナトリウム含有率がこの範囲を外れる非焼結式ニッケル極A、F、Gに比べて、活物質利用率が高い。この事実から、活物質利用率の極めて高い非焼結式ニッケル極を得るためには、工程3において適宜の濃度の水酸化ナトリウム水溶液を使用することにより、ナトリウム含有コバルト化合物層のナトリウム含有率が0.1~10重量%となるようにすることが好ましいことが分かる。

【0045】〈実験4〉この実験では、基体粒子中の水酸化ニッケルに対するナトリウム含有コバルト層のコバルト原子換算での比率と活物質利用率及び電池容量との関係を調べた。

【0046】予備工程において、硫酸コバルト13.1gを水に溶かした水溶液1000mlに代えて、硫酸コバルト1.31g、2.63g、26.3g、31.6g又は39.5gを水に溶かした水溶液1000mlをそれぞれ使用したこと以外は製造例1と同様にして、非焼結式ニッケル極a、b、c、d、eを作製し、これらを使用してアルカリ蓄電池を作製した。各非焼結式ニッケル極の基体粒子中の水酸化ニッケルに対するナトリウム含有コバルト層のコバルト原子換算での比率を原子吸光法により求めたところ、順に0.5重量%、1重量%、10重量%、12重量%及び15重量%であった。いずれの非焼結式ニッケル極も、ナトリウム含有コバルト層のナトリウム含有率は1重量%である。

【0047】これらの電池について、実験1で行ったものと同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の10サイクル目の放電容量(電池容量)及び正極の10サイクル目の活物質利用率を求め、基体粒子中の水酸化ニッケルに対するナトリウム含有コバルト層の比率と電池容量及び活物質利用率の関係を調べた。各電池の容量を図3に、また各電池の正極の活物質利用率を表2に示す。図3は、基体粒子中の水酸化ニッケルに対するナトリウム含有コバルト層のコバルト原子換算での比率と電池容量の関係を、縦軸に電池容量を、横軸に基体粒子中の水酸化ニッケルに対するナトリウム含有コバルト層のコバルト原子換算での比率(重量%)をとって示したグラフである。表2及び図3には、非焼結式ニッケル極A1

(基体粒子中の水酸化ニッケルに対するナトリウム含有コバルト層のコバルト原子換算での比率：5重量%)を用いたアルカリ蓄電池の結果も示しており、表2中の活物質利用率及び図3の縦軸の電池容量は、それぞれ非焼結式ニッケル極A1の活物質利用率及び非焼結式ニッケル極\*

非焼結式ニッケル極	基体粒子中の水酸化ニッケルに対するナトリウム含有コバルト化合物層のコバルト原子換算での比率(重量%)	ナトリウム含有率(重量%)	活物質利用率
a	0.5	1	82
b	1	1	98
A1	5	1	100
c	10	1	100
d	12	1	99
e	15	1	99

【0049】表2に示すように、基体粒子中の水酸化ニッケルに対するナトリウム含有コバルト層のコバルト原子換算での比率が1重量%以上の非焼結式ニッケル極b, A1, c, d, eは、その比率が0.5重量%の非焼結式ニッケル極aに比べて、活物質利用率が高い。この事実から、活物質利用率の極めて高い非焼結式ニッケル極を得るためには、基体粒子中の水酸化ニッケルに対するナトリウム含有コバルト層のコバルト原子換算での比率が1重量%以上となるようにすることが好ましいことが分かる。

【0050】また、図3に示すように、基体粒子中の水酸化ニッケルに対するナトリウム含有コバルト層のコバルト原子換算での比率が10重量%を超える非焼結式ニッケル極d, eを用いたアルカリ蓄電池の容量は極めて小さい。この事実から、実用可能な程度の容量を有するアルカリ蓄電池を得るためには、基体粒子中の水酸化ニッケルに対するナトリウム含有コバルト層のコバルト原子換算での比率が10重量%以下となるようにすることが好ましいことが分かる。

【0051】表2及び図3の結果から、基体粒子中の水酸化ニッケルに対するナトリウム含有コバルト層のコバルト原子換算での比率が1～10重量%となるように、

\*ル極A1を用いたアルカリ蓄電池の容量を100としたときの指数である。

【0048】

【表2】

予備工程におけるニッケル原料とコバルト原料との混合割合を調節することが好ましいことが分かる。

【0052】上記の実施例では、基体粒子として水酸化ニッケル粒子を使用した。水酸化ニッケルに、コバルト、亜鉛、カドミウム、カルシウム、マンガン、マグネシウム、ビスマス、アルミニウム及びイットリウムから選ばれた少なくとも1種の元素を固溶させた固溶体粒子を用いた場合にも、本発明方法により活物質利用率の極めて高い非焼結式ニッケル極が得られることを確認した。

【0053】

【発明の効果】本発明方法によれば、活物質利用率の極めて高いアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極を作製することができる。

【図面の簡単な説明】

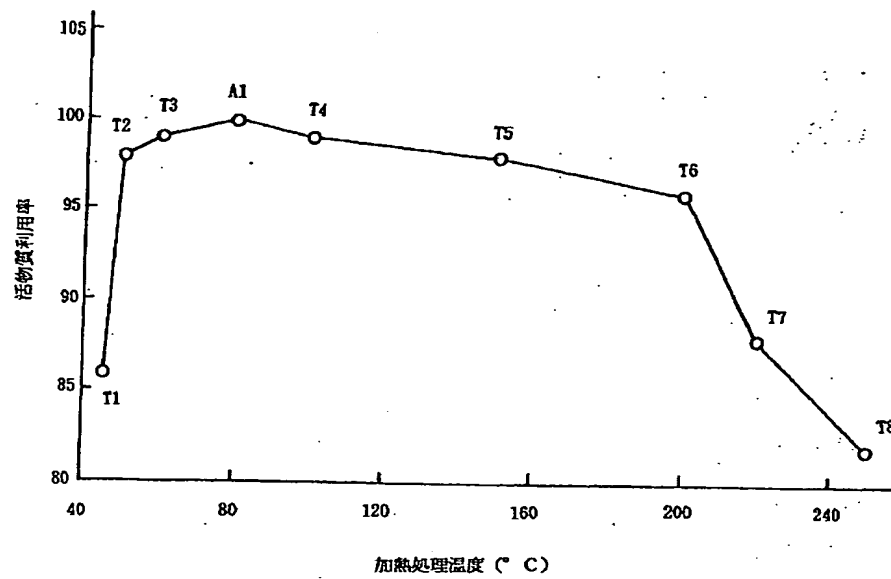
【図1】工程3における加熱処理温度と活物質利用率の関係を示したグラフである。

【図2】ナトリウム含有コバルト化合物層のナトリウム含有率と活物質利用率の関係を示したグラフである。

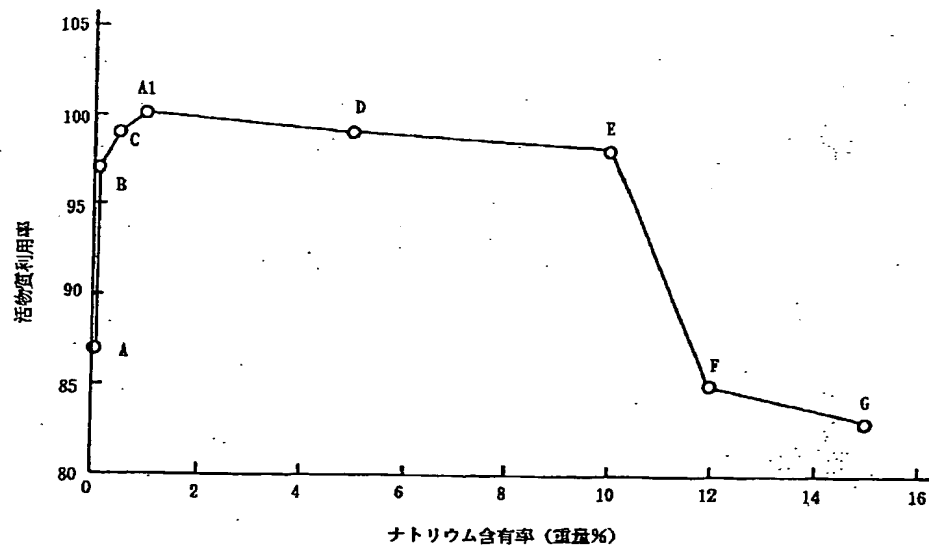
【図3】基体粒子中の水酸化ニッケルに対するナトリウム含有コバルト層のコバルト原子換算での比率(重量%)と電池容量の関係を示したグラフである。



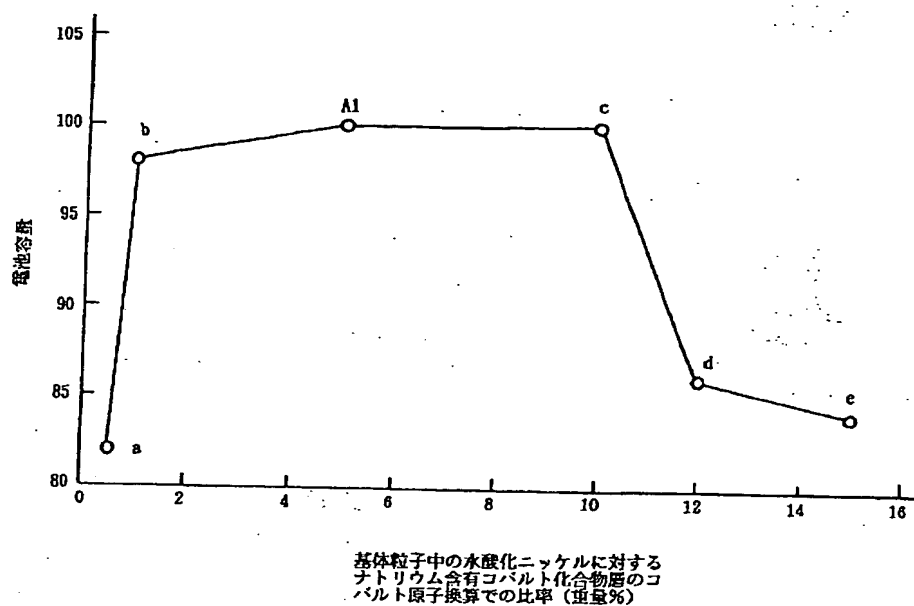
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72) 発明者 前田 礼造  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 矢野 睦  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 野上 光造  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 米津 育郎  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 西尾 晃治  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内